

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-102026

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月21日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

識別記号

F I

C09J163/00

C09J163/00

C08G 59/40

C08G 59/40

59/62

59/62

H01L 23/10

H01L 23/10

B

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平9-190905

(71) 出願人 000002141

(22) 出願日 平成9年(1997) 7月16日

住友ベークライト株式会社

東京都品川区東品川2丁目5番8号

(31) 優先権主張番号 特願平8-207991

(72) 発明者 小森 慎司

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友

(32) 優先日 平8(1996) 8月7日

ベークライト株式会社内

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(72) 発明者 三宅 澄也

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友

ベークライト株式会社内

(54) 【発明の名称】 光、電子デバイス中空パッケージ封止用紫外線硬化型接着剤

(57) 【要約】

【課題】 透明や半透明のガラス板で、デバイス用中空パッケージを気密封止するために用いられる接着剤で、著しく耐湿性に優れ、かつ低応力化がなされ、加熱なしで迅速な硬化が可能な、光、電子デバイス中空パッケージ封止用紫外線硬化型接着剤を提供する。

【解決手段】 (a) 1分子内に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂、(b) 1分子内に2個以上の水酸基を有する化合物、(c) 分子内にポリブタジエン骨格を有する化合物、及び(d) 光カチオン硬化開始剤を必須成分とすることを特徴とする光、電子デバイス中空パッケージ封止用紫外線硬化型接着剤。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 1分子内に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂、(b) 1分子内に2個以上の水酸基を有する化合物、(c) 分子内にポリブタジエン骨格を有する化合物、及び(d) 光カチオン硬化開始剤を必須成分とすることを特徴とする光、電子デバイス中空パッケージ封止用紫外線硬化型接着剤。

【請求項2】 成分(a)の1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂がエポキシ当量100以上、2000以下のビスフェノールA型エポキシ樹脂、水素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂及び脂環式エポキシよりなる群から少なくとも一種選ばれるエポキシ樹脂であり、かつこの成分(a)が全成分中の50重量%以上、90重量%以下であることを特徴とする請求項1記載の光、電子デバイス中空パッケージ封止用紫外線硬化型接着剤。

【請求項3】 成分(a)の1分子内に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂において、全成分中の10重量%以上がエポキシ当量100以上、2000以下の水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂であることを特徴とする請求項1記載の光、電子デバイス中空パッケージ封止用紫外線硬化型接着剤。

【請求項4】 成分(b)の1分子内に2個以上の水酸基を有する化合物の水酸基当量が15000以下であることを特徴とする請求項1記載の光、電子デバイス中空パッケージ封止用紫外線硬化型接着剤。

【請求項5】 成分(b)の1分子内に2個以上の水酸基を有する化合物が、多価アルコールであることを特徴とする請求項1記載の光、電子デバイス中空パッケージ封止用紫外線硬化型接着剤。

【請求項6】 成分(c)の分子内にポリブタジエン骨格を有する化合物の分子量が10000以下であることを特徴とする請求項1記載の光、電子デバイス中空パッケージ封止用紫外線硬化型接着剤。

【請求項7】 成分(c)の分子内にポリブタジエン骨格を有する化合物が、分子内にエポキシ基ないし水酸基のどちらか一方、または両方と反応することができる官能基を有することを特徴とする請求項1記載の光、電子デバイス中空パッケージ封止用紫外線硬化型接着剤。

【請求項8】 成分(a)の光カチオン硬化開始剤がトリアリールスルホニウム塩及び／又はジアリールヨードニウム塩であることを特徴とする請求項1記載の光、電子デバイス中空パッケージ封止用紫外線硬化型接着剤。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は光透過性の材料、例えば石英ガラスなどで、光、電子デバイス中空パッケージを気密封止するために用いられる紫外線硬化型接着剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】光、電子デバイス（以下単にデバイスと略す）は周囲の温度変化、湿度変化などに大きく影響を受けるため、通常樹脂製のパッケージに封入された状態で使用されることはよく知られたことである。パッケージの方式としては大きくは、樹脂封止と気密封止に分けられる。気密封止は、従来、金属を用いたキャン封止が主流であったが、近年、樹脂やセラミックなどの中空パッケージ内にデバイスを固定し、ケース上部は、光透過性の材料、例えば石英ガラス、合成樹脂板、セラミック板などの蓋で接着剤を用い、固定する方式が増加している。この接着剤には熱硬化型接着剤が多く使われているが、今後その需要が拡大すると予想される光素子、例えば通信用モジュールの封止においては高温にさらすことができないという問題点があり、さらに生産効率の面からも紫外線硬化型接着剤が求められるようになった。

【0003】一般的に、デバイスの信頼性試験においては、温度サイクル試験、耐湿性試験が重要であるが、気密封止用の紫外線硬化型接着剤として用いられているアクリレート樹脂系接着剤において、エポキシアクリレート樹脂接着剤は硬化時の接着剤の収縮が大きく、硬化時に被着体に大きな応力がかかり、さらに樹脂硬化物が硬く、硬化時や温度サイクル試験で、蓋が剥離するといった問題がある。また、この応力を低減するためにウレタンアクリレート樹脂など柔らかいアクリレート系接着剤を用いると、今度は耐湿性が大きく低下するといった問題があった。

【0004】ところで硬化時の収縮が小さく、耐湿性が優れた接着剤の樹脂組成物として、エポキシ樹脂を用いることは当業者間ではすでに公知のことである。エポキシ樹脂と開始剤のみで構成される接着剤では、接着剤の架橋密度が高いものとなり、非常に硬く、脆いものになってしまう。したがって温度サイクル試験で、ケースと蓋との接着部分がひずみ、クラックが発生したり、蓋が剥離する。そこで低応力化を施すために、ある程度、架橋密度を下げる必要がある。特開昭60-199024においてはポリジエン系エポキシ化合物を添加することで可とう性を付与することが示されている。しかし本発明者らが、ポリブタジエン系エポキシ化合物をデバイス用中空パッケージの気密封止用に検討したところ、光カチオン硬化開始剤で硬化させる（つまり、カチオン硬化が重合硬化形式となる）と十分な低応力化効果が得られず、これは硬化剤を用いてのアニオン硬化と異なり、エポキシ基が2官能として働くため、アニオン硬化の場合ほど、架橋密度が低減しないためなのではないかと推察した。そこで本発明者らはさらに架橋密度を低減させるべく鋭意検討した結果、1分子内に2個以上の水酸基を有する化合物とポリブタジエン骨格を有する化合物の併用で、優れた低応力化が可能であることがわかり、本発明に至った。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は透明や半透明のガラス板で、デバイス用中空パッケージを気密封止するために用いられる接着剤で、著しく耐湿性に優れ、かつ低応力化がなされ、加熱なしで迅速な硬化が可能な、光、電子デバイス中空パッケージ封止用紫外線硬化型接着剤を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、(a) 1分子内に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂、

(b) 1分子内に2個以上の水酸基を有する化合物、

(c) 分子内にポリブタジエン骨格を有する化合物、及び(d) 光カチオン硬化開始剤を必須成分とすることを特徴とする光、電子デバイス中空パッケージ封止用紫外線硬化型接着剤を提供するものである。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明の接着剤の必須成分である1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂は、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、プロモ化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、水素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、フェノール・ノボラック型エポキシ樹脂、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂などが例示できるが、耐湿性、硬化速度、耐熱性などの点からビスフェノールA型エポキシ樹脂、水素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂がより好ましく、さらに、成分(a)の添加量は50重量%以上、90重量%以下が硬化性、柔軟性、耐湿性などの特性バランスの面で好ましい。また、硬化物の柔軟性を十分に得るためには、10重量%以上が水素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂であることがより好ましく、エポキシ当量が100以上、2000以下が好ましい。エポキシ当量が100以下だと架橋密度が高くなり、硬化物が脆いものとなる可能性がある。エポキシ当量が2000以上だと硬化性が悪くなり、長時間、紫外線照射しても樹脂のタックがなくなるといった不具合がおこる。本接着剤には1分子内に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂を1種、あるいは2種以上混合して用いることができる。

【0008】本接着剤は必須成分として1分子内に2個以上の水酸基を有する化合物(b)および分子内にポリブタジエン骨格を有する化合物(c)を添加することを特徴とする。これらの例としては、1分子内に2個以上の水酸基を有する化合物としてヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、水素化ビスフェノールA、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどが例示できる。また、ビスフェノールAやフェノールノボラック樹脂に代表されるフェノール性水酸基を有する1分子中に2個以上の水酸基を有する化合物であっても何ら問題はない。また、本接着剤の必須成

分である分子内にポリブタジエン骨格を有する化合物としては、末端水酸基ポリブタジエン、末端イソシアネート基ポリブタジエン、末端カルボン酸基ポリブタジエン、末端エポキシ基ポリブタジエン、ペンダント型エポキシ変性ポリブタジエン、内部オレフィンエポキシ化ポリブタジエン、無水マレイン酸変性ポリブタジエン、カルボキシル残基を有する半エステル化物ポリブタジエン、カルボキシル残基を有するアクリル化物ポリブタジエン、フェノール化物ポリブタジエンなどが例示できる。(b)、(c)両成分のどちらか一方でも接着剤に添加されていないと、接着剤の低応力化が施されなくなり、光、電子デバイス中空パッケージに用いた場合、温度サイクル試験で蓋材が剥離することになる。さらに、本接着剤に用いられる1分子内に2個以上の水酸基を有する化合物は、カチオン硬化反応性を考慮して、多価アルコールであることが好ましい。多価アルコールは容易にプロトンを放出することができるため、カチオン硬化反応性を高めることができる。また、1分子内に2個以上の水酸基を有する化合物の水酸基当量が15000以下であることがより好ましい。15000より大きいと、接着剤の粘度が上昇し、作業性が低下することもある。また、本接着剤の必須成分である分子内にポリブタジエン骨格を有する化合物は、分子量が10000以下であることがより好ましく、この範囲より大きいと、作業性が低下する可能性がある。また、分子内にエポキシ基ないし水酸基と反応することができる官能基を有する化合物であることがより好ましい。この場合、分子内にポリブタジエン骨格を有する化合物は硬化時に架橋構造内に取り込まれ、接着剤への添加量が少量であっても、低応力化の効果が十分に得ることできる。本接着剤には前記の1分子内に2個以上の水酸基を有する化合物および分子内にポリブタジエン骨格を有する化合物がそれぞれ1種、あるいは2種以上混合して用いることができる。

【0009】本接着剤の必須成分である光カチオン硬化開始剤は、硬化速度、紫外線照射を中止してからも硬化が進行するという点から、トリアリールスルホニウム塩、ジアリルヨードニウム塩の群から少なくとも一種選ばれることがより好ましい。

【0010】本接着剤は消泡剤、カップリング剤、希釈剤、チキソ付与剤、充填剤などの添加剤を必要に応じて添加することは何らさしつかえない。

【0011】本発明における紫外線硬化型接着剤は、例えば透明なガラス板の蓋で中空ケースを気密封止する場合、位置あわせの後、ディスペンサーなどで本接着剤を塗布し、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、メタルハライドランプなどの紫外光を用いて、硬化、固定する。

【0012】

【実施例】

(実施例1) ダイセル化学工業(株)製脂環式エポキシ

セロキサイド2021 50重量%、旭電化工業  
(株)製水素化ビスフェノールA型エポキシ EP40  
80 15重量%、1,6-ヘキサジオール 8重量  
%、分子量400のポリエチレングリコール 13重量  
%、ダイセル化学工業(株)製エポキシ変性ポリブタジ  
エン PB3600 5重量%、出光石油化学(株)製  
末端エポキシ基ポリブタジエン Poly bd R-

表1

		(単位:重量パーセント)				
		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
セロキサイド2021	*1	50	35	40		90
EP4080	*2	15	15			
Ep1001	*3		8			
DER-331J	*4		20		60	
オルソクレゾールノボラック型エポキシ	*5			20		
1,6-ヘキサジオール		8	8	8	8	1.5
PR-51714	*6				10	
ポリエチレングリコール	*7	13		23	13	1.5
PB3600	*8	5	5	5	5	3
Poly bd R-45 EPT	*9	5	5			
SP150	*10	4	4	4	4	4

【0015】\*1:ダイセル化学工業(株)製 脂環式  
エポキシ樹脂

\*2:旭電化工業(株)製 水素化ビスフェノールA型  
エポキシ樹脂

\*3:油化シェルエポキシ(株)製 ビスフェノールA  
型エポキシ樹脂

\*4:油化シェルエポキシ(株)製 ビスフェノールA  
型エポキシ樹脂

\*5:軟化点65℃、エポキシ当量200のオルソクレ  
ゾールノボラック型エポキシ樹脂

\*6:住友デュレズ(株)製 フェノールノボラック

表2

		(単位:重量パーセント)				
		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
セロキサイド2021					75	90
EB204	*1	94				
SP1509	*2		94			
1,6-ヘキサジオール					8	
ポリエチレングリコール					13	
PB3600				96		6
イルガキュア651	*3	6	6			
SP150				4	4	4

【0018】\*1:ダイセル・ユーシービ(株)製 芳 40  
香族ウレタンアクリレート樹脂

\*2:昭和高分子(株)製 ビニルエステル樹脂

\*3:日本チバガイギー(株)製 光開始剤

【0019】接着剤の評価は図1に示した模擬中空パッ  
ケージに塗布し、ガラス製蓋で、気密封止し、紫外線照  
射(5000W高圧水銀ランプを使用)し、蓋を固定し  
た。そのパッケージに対し、温度サイクル試験(-40

45 EPT 5重量%、旭電化工業(株)製光開始剤  
SP150 4重量%を配合し、加熱溶融混合し接着  
剤を得た。

【0013】(実施例2~5)実施例2から5の配合は  
表1にしたがって、実施例1と同様に行った。

【0014】

【表1】

\*7:平均分子量400のポリエチレングリコール

20 \*8:ダイセル化学工業(株)製 エポキシ変性ポリブ  
タジエン

\*9:出光石油化学(株)製 末端エポキシ基ポリブタ  
ジエン

\*10:旭電化工業(株)製 光開始剤

【0016】(比較例1~5)比較例1から5の配合は  
表2にしたがって、実施例1と同様に行った。

【0017】

【表2】

℃から85℃)および高温高湿保管試験(85℃、85  
%)を実施した。なお、これらの試験における不良の評  
定はパッケージの切り欠き部にて、蓋の側面をプッシュ  
プルゲージでひっかけて、接着力を測定し、5kgf以  
下になったところで不良とみなした。結果は表3および  
4にまとめた。

【0020】

【表3】

表3

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
硬化条件 光量(J/cm <sup>2</sup> )	5	5	5	5	5
温度サイクル試験 *1	2000サイクル	1500サイクル	1000サイクル	1000サイクル	700サイクル
高温高湿実働試験 *2	3500時間	2800時間	2100時間	2500時間	3000時間

【0021】\*1：温度サイクル試験条件 上限85℃、下限-40℃、各30分間

\*2：高温高湿試験条件 85℃、85パーセント

【0022】

【表4】

表4

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
硬化条件 光量(J/cm <sup>2</sup> )	5	5	5	5	5
温度サイクル試験 *1	500サイクル	20サイクル	100サイクル	100サイクル	100サイクル
高温高湿実働試験 *2	20時間以下	20時間以下	1500時間	1500時間	1500時間

【0023】\*1：温度サイクル試験条件 上限85℃、下限-40℃、各30分間

\*2：高温高湿試験条件 85℃、85パーセント

【0024】

【発明の効果】本発明の紫外線硬化型接着剤は、耐湿性に優れ、柔軟性があり、低応力化が施された接着剤である。

【図面の簡単な説明】

【図1】セラミック製模擬中空パッケージの斜視図、上

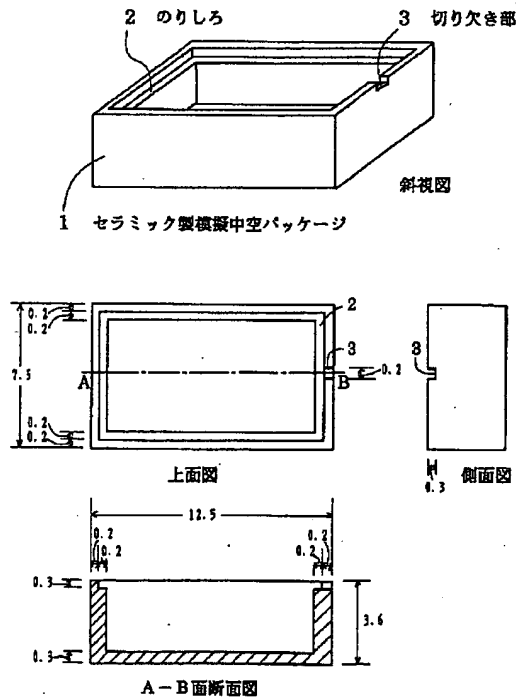
面図、側面図及びA-B面断面図である。

【図2】模擬中空パッケージ用ガラス製蓋の斜視図、上面図及び側面図である。

【符号の説明】

- 1 セラミック製模擬中空パッケージ
- 2 のりしろ
- 3 切り欠き部
- 4 模擬中空パッケージ用ガラス製蓋

【図1】



【図2】

